



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 42 08 757 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 42 08 757.0
㉑ Anmeldetag: 19. 3. 92
㉒ Offenlegungstag: 23. 9. 93

⑤① Int. Cl.⁵:
D 06 P 1/22
D 06 P 3/60
D 06 P 1/52
// D06P 3/85,1/48,
D06M 11/40,D06L
1/14,C09B 5/48,3/22

2

DE 42 08 757 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Baus, Ulf, Dr., 6915 Dossenheim, DE; Beckmann,
Eberhard, Dr., 6730 Neustadt, DE; Kromm, Erich, Dr.,
6714 Weisenheim, DE; Wagenmann, Henric, Dr.,
6900 Heidelberg, DE

⑤4 Verfahren zum Färben von textilen Materialien aus Cellulosefasern

⑤7 Verfahren zum Färben und Bedrucken von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern in Mischung mit anderen Fasern enthalten, in wässriger Flotte bei pH-Werten oberhalb von 12 und Temperaturen von mindestens 100°C mit verküpbaren Farbstoffen in Abwesenheit üblicher Reduktionsmittel für die verküpbaren Farbstoffe bei Konzentrationen an Alkalihydroxid in der Flotte von 20 bis 500 ml wässriger Alkalilauge 38° Bé pro Liter Flotte und Fertigstellen der Färbung in üblicher Weise.

DE 42 08 757 A 1

Best Available Copy

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Färben von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern in Mischung mit Synthefasern enthalten, in wäßriger Flotte bei pH-Werten oberhalb von 12 und Temperaturen von mindestens 100°C mit verküpbaren Farbstoffen.

Beim Färben von Cellulosefasern mit Küpenfarbstoffen, insbesondere mit Indigo, verwendet man als Reduktionsmittel Natriumdithionit (Hydrosulfit), Thioharnstoffdioxid (Formamidinsulfinsäure) oder Hydroxyacetone. In allen Fällen arbeitet man in Gegenwart von Alkali und bei pH-Werten von mindestens 12. Natriumdithionit und Thioharnstoffdioxid sind sehr wirksame Reduktionsmittel, haben jedoch auch Nachteile. So führt beispielsweise der Einsatz von Hydrosulfit oder Thioharnstoffdioxid beim Färben zu einer Belastung des Abwassers mit Sulfit- und Sulfationen.

Aus der DE-A-2 10 11 387 ist bekannt, bei der Küpenfärbung von Cellulosefasern enthaltenden Textilien Thioharnstoffdioxid als Reduktionsmittel zu verwenden. Die Reduktion der Küpenfarbstoffe kann zusätzlich in Gegenwart von Glukose vorgenommen werden, um zu verhindern, daß empfindliche Farbstoffe zu stark reduziert werden.

Aus der EP-A-03 64 752 ist ein Verfahren zum Färben von Cellulosefasern mit Küpenfarbstoffen in alkalisch-wäßrigem Medium bekannt, bei dem man als Reduktionsmittel Mischungen aus beispielsweise Natriumdithionit und α -Hydroxycarbonylverbindungen, z. B. Hydroxyacetone, im Gewichtsverhältnis 1 : 1 bis 1 : 15 einsetzt und die Färbung bei pH-Werten von mindestens 13 sowie bei Temperaturen oberhalb von 75°C durchführt.

Aus der EP-A-03 57 548 ist ebenfalls ein Verfahren zum Färben von textilen Materialien aus Cellulosefasern mit Küpenfarbstoffen in Gegenwart von Reduktionsmitteln und Alkali bekannt, bei dem man zur Reduktion der Küpenfarbstoffe Endiole verwendet und zusätzlich organische, mit Wasser mischbare Lösemittel, wie Alkohole, Acetone, Cyclohexanon, Formamid oder Acetamid, einsetzt. Wie aus den beiden zuletzt diskutierten Literaturstellen hervorgeht, benötigt man zur sicheren Reduktion von Küpenfarbstoffen, insbesondere von Indigo, mit α -Hydroxycarbonylverbindungen noch zusätzlich eine weitere Komponente. Sofern man die Reduktion der Küpenfarbstoffe allein mit α -Hydroxycarbonylverbindungen vornimmt, entstehen beim Färben in der Praxis immer wieder Ausfällungen von nicht vollständig reduzierten Farbstoffen, insbesondere von reoxidiertem Indigo.

Aus der DE-B-2 11 64 463 ist ein Verfahren zum Färben und Bedrucken von Textilmaterialien mit Küpenfarbstoffen bekannt, bei dem man die Reduktion der Küpenfarbstoffe in wäßrigem Medium bei einem pH-Wert von mindestens 12 mit Hydroxyacetone in Gegenwart von chinoiden Verbindungen vornimmt, die unter Färbebedingungen wasserlöslich sind.

Wie aus dem obengeschilderten Stand der Technik hervorgeht, wird bei den bekannten Färbverfahren mit Küpenfarbstoffen das unlösliche Farbstoffpigment in die reduzierte, wasserlösliche Leukoverbindung zu überführen. Nur diese Leukoverbindung zieht auf die Cellulosefasern auf und wird dort nach der Reoxidation als Pigment verankert.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem oben beschriebenen Stand der

Technik ein verbessertes Verfahren zum Färben von Cellulosefasern mit verküpbaren Farbstoffen zur Verfügung zu stellen, das ökologisch günstiger ist als die bekannten Verfahren. Die Abwässer aus der Färberei sollen nicht in dem Maße mit Schwefelverbindungen oder organischen Verbindungen belastet sein wie die Abwässer, die bei den üblichen Küpenfärbverfahren anfallen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren zum Färben und Bedrucken von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern in Mischung mit anderen Fasern enthalten, in wäßriger Flotte bei pH-Werten oberhalb von 12 und Temperaturen von mindestens 100°C mit verküpbaren Farbstoffen, wenn man das Färben in Abwesenheit der üblichen Reduktionsmittel für die verküpbaren Farbstoffe bei einer Konzentration an Alkalihydroxid in der Flotte von 20 bis 500 ml wäßriger Alkalilauge 38° Be/l Flotte durchführt und die Färbung anschließend in üblicher Weise fertigstellt.

Die textilen Materialien bestehen aus Cellulosefasern oder enthalten Cellulosefasern in Mischung mit anderen Fasern. Sie können in jedem Verarbeitungszustand vorliegen, z. B. als Flocke, Kardenband, Garn, Strang, Gewebe oder Wirkware. Bei den Cellulosefasern kann es sich entweder um natürliche oder um regenerierte Cellulose, wie Zellwolle, Viskose oder Polynosic-Fasern handeln. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann sowohl mercerisierte Baumwolle auch als Rohbaumwolle sowie Rohgarn, das als Kreuzspule oder als Strang vorliegt, gefärbt werden. Synthefasern, die in Mischung mit Cellulosefasern in den textilen Materialien vorliegen, sind beispielsweise Polyesterfasern, Polyacrylnitrilfasern oder synthetische Polyamidfasern.

Die Cellulosefasern werden mit verküpbaren Farbstoffen, wie Küpenfarbstoffen, insbesondere Indigo, oder Schwefelfarbstoffen gefärbt. Bei den Küpenfarbstoffen handelt es sich entweder um Indigo oder um anthrachinoide oder indigoide Farbstoffe. Küpenfarbstoffe und Schwefelfarbstoffe sind seit langem im Handel erhältlich und im Colour Index (C.I.) dokumentiert, vgl. Colour Index, 3. Auflage 1971, Band 3, Seiten 3719 bis 3844 und Band 4, C.I.-Nr. 58000 bis 74000, Soc. Dyers and Colourists, England.

Die verküpbaren Farbstoffe werden bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in dem bisher beim Färben üblichen Mengen eingesetzt, z. B. in dem Bereich von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das textile Material. Hierbei kann man einen einzigen oder eine Mischung aus 2 oder mehreren verküpbaren Farbstoffen einsetzen. Das Färben der textilen Materialien kann beispielsweise aus langer wäßriger Flotte bei einem Flottenverhältnis von 1 : 5 bis 1 : 40, vorzugsweise 1 : 8 bis 1 : 20, erfolgen, oder auch im Kontinuum-Verfahren, z. B. Klotzverfahren. Hierbei arbeitet man mit Flottenverhältnissen von 1 : 0,5 bis 1 : 3. Auch das Bedrucken von textilen Materialien ist nach dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich.

Der pH-Wert der wäßrigen Flotten liegt bei pH-Werten oberhalb von 12. Er wird durch Zusatz von Alkalihydroxiden zum wäßrigen Färbemedium eingestellt. Geeignete Alkalihydroxide sind Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, wobei die Verwendung von Natronlauge als Alkalihydroxid bevorzugt ist. Die Konzentration des Alkalihydroxids in der wäßrigen Färbeflotte beträgt 20 bis 500, vorzugsweise 40 bis 300 ml an wäßriger Alkalilauge 38° Be/l Flotte. Für die meisten praktischen Anwendungen sind Alkalihydroxidmengen von 40 bis 80 ml an wäßrigem Alkalihydroxid 38° Be pro Liter Flotte aus-

reichend.

Die textilen Materialien werden zum Färben in die wäßrig-alkalische Flotte eingebracht, die mindestens einen verküpbaren Farbstoff und ggf. andere übliche Färbemittel enthält. Erfindungsgemäß erfolgt das Färben mit den verküpbaren Farbstoffen in Abwesenheit der üblichen Reduktionsmittel für diese Farbstoffe bei Temperaturen von mindestens 100°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 110 bis 160°C. In den meisten Fällen liegen die Färbetemperaturen in dem Bereich von 120 bis 135°C. Infolge der hohen Färbetemperaturen müssen die Färbungen in geschlossenen druckdichten Färbearparaten durchgeführt werden. Die dafür in Betracht kommenden Druckapparaturen sind bekannt. Gegenüber den bekannten Küpenfärbverfahren benötigt man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eine höhere Menge an Alkalihydroxid. Unter den oben beschriebenen Färbbedingungen, d. h. Temperaturen von mindestens 100°C und einer relativ hohen Menge an Alkalihydroxid, werden die verküpbaren Farbstoffe — überraschenderweise ohne den Zusatz üblicher dafür erforderlicher Reduktionsmittel — in die Leukoform überführt, die in der wäßrig alkalischen Flotte löslich ist und auf die Cellulosefasern der textilen Materialien aufzieht. Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus der Bildung der Leukoverbindungen aus den verküpbaren Farbstoffen liegen bisher nicht vor.

Das Färben kann gleichzeitig mit einem Laugieren der textilen Materialien aus Cellulosefasern kombiniert werden. Außerdem ist es möglich, textile Materialien aus Cellulosefasern, deren Kettfäden mit Stärke geschichtet sind, ohne vorherige Entfernung des Schlichtefilms zu färben. Während des Färbeprozesses tritt nämlich eine Ablösung der Schlichtefilme von den Kettgarnen der Gewebe ein, so daß auch eine Anfärbung der Kettgarne möglich ist. Außerdem hat es sich als vorteilhaft erwiesen, das erfindungsgemäße Verfahren in Gegenwart von Polysacchariden durchzuführen, z. B. Cellulose, Stärke und abgebauter Stärke. Als Cellulose, die dem Färbbad zugesetzt wird, kann auch Papier oder Holzschliff verwendet werden.

Um eine Beschleunigung des Färbvorgangs zu erreichen, hat es sich in einigen Fällen als vorteilhaft erwiesen, daß man das Färben oder Bedrucken zusätzlich in Gegenwart von chinoiden Verbindungen durchführt, die bei pH-Werten oberhalb von 12 wasserlöslich sind. Diese Verbindungen sind unter den Färbbedingungen in der wäßrigen Flotte gelöst. Geeignete chinoiden Verbindungen, die hierfür in Betracht kommen, sind aus der eingangs beschriebenen DE-B-21 64 463 bekannt. Chinoiden Verbindungen sind beispielsweise Hydroxi-, Carbonsäure- und/ oder Sulfonsäuregruppen enthaltende Derivate des Benzochinons, Naphthochinons, Acenaphthenchinons oder Anthrachinons, wie Hydroxyanthrachinone, z. B. 2-Hydroxyanthrachinon und 1,4-Dihydroxyanthrachinon, Anthrachinoncarbonsäuren, Anthrachinonsulfonsäuren, wie Anthrachinon-2-sulfonsäure und 1,4-Diaminoanthrachinon-2-sulfonsäure. Diese Verbindungen sind als Beschleuniger in der Küpenfärberei üblich. Die chinoiden Verbindungen werden in Mengen von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des angewendeten Farbstoffs eingesetzt.

Die alkalisch-wäßrige Färbeflotte kann außer mindestens einem verküpbaren Farbstoff zusätzlich Polymerisate von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren als Färbemittel enthalten. Solche Färbemittel sind beispielsweise aus der DE-B-24 44 823 bekannt. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um Homo- und

Copolymerisate von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren. Die Copolymerisate enthalten mindestens 10 Gew.-% einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert. Einzelne Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylamid, Copolymerisate aus Acrylsäure und Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern und/oder Methacrylsäureestern. Außerdem eignen sich Copolymerisate aus Acrylsäure und Maleinsäure, Copolymerisate aus Acrylsäure und Itakonsäure, Copolymerisate aus Maleinsäure und Vinylestern, Copolymerisate aus Maleinsäure und Vinylethern. Wesentlich ist lediglich, daß die Copolymerisate mindestens 10, vorzugsweise mindestens 50 mol-% einer monoethylenisch ungesättigten Carbonsäure einpolymerisiert enthalten. Die Copolymerisate können in Form der freien Säuren oder vorzugsweise in bereits mit Alkalilaugen neutralisierter Form als Färbemittel eingesetzt werden. Die K-Werte der Homo- und Copolymerisate monoethylenisch ungesättigter Carbonsäuren betragen 15 bis 90 und liegen vorzugsweise in dem Bereich von 20 bis 65. Die K-Werte werden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulosechemie, Band 13, 58—64 und 71—74 (1932) in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 25°C und einer Konzentration von 1 Gew.-% bei pH 7 am Natriumsalz der Polymerisate. Die Polymeren werden in Mengen von 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die zu färbenden textilen Materialien, eingesetzt.

Das textile Material, das nach der Behandlung im Färbbad den verküpten Farbstoff in der Leukoform enthält, wird in üblicher Weise behandelt, um die Färbungen fertigzustellen. Zu diesem Zweck wird das textile Material zuerst nach den in der Küpenfärberei gebräuchlichen Methoden oxidiert, z. B. Verweilen des den Leukofarbstoff enthaltenden Materials an der Luft oder Behandlung dieses Materials mit einer wäßrigen Flotte, die Wasserstoffperoxid oder ein anderes Oxidationsmittel enthält. Nach dem Oxidieren wird das gefärbte textile Material gespült und geseift. Das Fertigstellen der Färbungen kann jedoch auch so vorgenommen werden, daß das textile Material, das den Küpenfarbstoff in der Leukoform enthält, zunächst gespült, danach oxidiert und dann geseift wird. Zum Seifen verwendet man üblicherweise eine netzmittelhaltige wäßrige Lösung, die ggf. noch Soda gelöst enthält. Man erhält reib- und waschechte Färbungen, wobei das Abwasser aus den Färbereibetrieben nicht mit Sulfat- oder Sulfitionen bzw. anderen von Reduktionsmitteln stammenden Verbindungen verunreinigt ist.

Beispiele

Beispiel 1

In einem druckdicht verschließbaren Laborfärbegefäß wird ein gebleichtes Baumwoll-Trikot in einer wäßrigen Färbeflotte, die 0,5 g/l des blauen Küpenfarbstoffs der CI-Nr. 69825 und 60 ml wäßrige Natronlauge 38° Be pro Liter Flotte enthält, bei einem Flottenverhältnis von 1 : 20 gefärbt. Dazu bringt man das Färbegut bei einer Temperatur von 25°C in das Bad, verschließt den Färbearparat druckdicht und heizt den Inhalt innerhalb von 20 Minuten auf eine Temperatur von 130°C, hält diese Temperatur 30 Minuten etwa konstant und kühlt den Inhalt des Färbearparates dann innerhalb von 20 Minuten auf eine Temperatur von 60°C ab. Das Baumwoll-Trikot wird aus der Flotte genommen und auf einer

Leine aufgehängt. Durch die Einwirkung des Luft-Sauerstoffs wird die Leukoform des Küpenfarbstoffs oxidiert. Das blau gefärbte Baumwoll-Trikot wird anschließend mit kaltem Wasser gespült und danach geseift, indem man es mit einer Flotte behandelt, die 1 g/l eines handelsüblichen anionischen Tensids und 0,5 g/l Soda enthält. Man erhält auf diese Weise eine reib- und waschechte blaue Färbung.

Die Färbung ist trotz der hohen Färbetemperatur und trotz der Abwesenheit von Substanzen zum Schutz vor Überreduktion (Glukose) nicht überreduziert.

Beispiel 2

Ein gebleichtes Baumwoll-Trikot wird in einen druckdicht verschließbaren Laborfärbeapparat gegeben, in dem eine wäßrige Färbeflotte vorgelegt wurde, die 0,5 g/l des grünen Küpenfarbstoffs der C.I.-Nr. 59825 und 60 ml wäßrige Natronlauge 38° Be/l Flotte enthält. Der Färbeapparat wird druckdicht verschlossen und sein Inhalt innerhalb von 20 Minuten von einer Temperatur von 25 auf 130°C erhitzt. Die Färbung selbst wird bei einer Temperatur von 130°C innerhalb von 30 Minuten durchgeführt. Danach wird der Inhalt des Färbeapparates innerhalb von 20 Minuten auf eine Temperatur von 60°C abgekühlt und das Baumwoll-Trikot entnommen. Die Oxidation der Leukoverbindung des Küpenfarbstoffs, der auf das Baumwolltrikot aufgezogen ist, erfolgt anschließend in einer Flotte, die 2 ml 30%iges Wasserstoffperoxid pro Liter Flotte enthält. Die Oxidation ist nach etwa 15 Minuten bei einer Temperatur von 30°C beendet. Das Färbegut wird anschließend kalt gespült und mit einer Flotte geseift, die 1 g/l eines handelsüblichen anionischen Tensids und 0,5 g/l Soda enthält. Man erhält eine reib- und waschechte grüne Färbung des Baumwoll-Trikots.

Beispiel 3

Das Beispiel 1 wird mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man als Farbstoff jetzt den schwarzen Küpenfarbstoff der C.I.-Nr. 69525 einsetzt. Man erhält ein schwarz gefärbtes Baumwoll-Trikot, das reib- und waschecht gefärbt ist.

Beispiel 4

Das Beispiel 2 wird mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man die Konzentration an wäßriger Natronlauge auf 300 ml Natronlauge, 38° Be/l Flotte erhöht. Man erhält eine reib- und waschechte Grünfärbung.

Vergleichsbeispiel 1

Ein gebleichtes Baumwoll-Trikot wird nach dem bekannten Färbeverfahren innerhalb von 45 min bei einer Temperatur von 60°C in einer wäßrigen Flotte gefärbt, die 15 ml wäßrige Natronlauge 38° Be pro Liter Flotte, 6 g/l Natriumdithionit und 0,5 g/l des grünen Küpenfarbstoffs der C.I.-Nr. 59825 enthält. Diese Färbung hat etwa die gleiche Farbtiefe wie die gemäß Beispiel 4 erhaltene Färbung.

Beispiel 5

Das Beispiel 3 wird mit der einzigen Ausnahme wiederholt, daß man die Konzentration der Natronlauge

auf 300 ml wäßrige Natronlauge 38° Be erhöht. Man erhält eine reib- und waschechte Schwarzfärbung.

Vergleichsbeispiel 2

Ein gebleichtes Baumwoll-Trikot wird bei einer Temperatur von 60°C innerhalb von 45 min mit einer wäßrigen Flotte gefärbt, die 0,5 g/l des schwarzen Küpenfarbstoffs der C.I.-Nr. 69525, 15 ml wäßrige Natronlauge 38° Be pro Liter Flotte und 6 g/l Natriumdithionit enthält. Die Färbung wird wie im Beispiel 1 beschrieben, fertiggestellt. Ein Vergleich der so erhaltenen Färbung mit der von Beispiel 5 zeigt, daß die Färbung nach Beispiel 5 um mehr als 20% farbtiefer ist als die nach dem bekannten Verfahren erhaltene.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben und Bedrucken von textilen Materialien, die aus Cellulosefasern bestehen oder Cellulosefasern in Mischung mit anderen Fasern enthalten, in wäßriger Flotte bei pH-Werten oberhalb von 12 und Temperaturen von mindestens 100°C mit verküpbaren Farbstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Färben in Abwesenheit der üblichen Reduktionsmittel für die verküpbaren Farbstoffe bei einer Konzentration an Alkalihydroxid in der Flotte von 20 bis 500 ml wäßriger Alkalilauge 38° Be pro Liter Flotte durchführt und die Färbung anschließend in üblicher Weise fertigstellt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des Alkalihydroxids 50 bis 300 ml wäßrige Alkalilauge 38° Be pro Liter Flotte beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Natronlauge als Alkalihydroxid einsetzt und das Färben bei Temperaturen von 120 bis 135°C durchführt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das Färben oder Bedrucken zusätzlich in Gegenwart von chinoiden Verbindungen durchführt, die bei pH-Werten oberhalb von 12 wasserlöslich sind.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Flotte zusätzlich Polymerisate von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren als Färbehilfsmittel enthält.

Best Available Copy